

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
97857602

EP99/5485

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	27 JAN 2000
WIPO	PCT

Bescheinigung

Die Merck Patent GmbH in Darmstadt/Deutschland hat eine Patentanmeldung
 unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Salzschmelzen mit einem Extruder und deren Verwendung"

am 15. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 01 F, B 01 J und H 01 M der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 30. September 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Hiebinger

Aktenzeichen: 198 57 788.5

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung**

64271 Darmstadt

**Verfahren zur Herstellung von Salzschmelzen mit
einem Extruder und deren Verwendung**

Verfahren zur Herstellung von Salzschmelzen mit einem Extruder und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salzschmelzen und deren Mischungen mittels eines Extruders, in dem die Ausgangsmaterialien aufgeschmolzen, zur Reaktion gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschließend über eine Säule oder Kolonne mit Alkalosalz geführt werden.

Extruder werden traditionell zum Schmelzen und Mixen von polymeren Materialien wie Kunststoffen eingesetzt. Die Extruder können auch als Reaktor für Polymerisationen genutzt werden. Die anionische Polymerisation in einem Extruder wird z.B. für Carpolactam zu Polyamid 6 beschrieben (B. VanBuskirk, M.K. Akkapeddi, Polym. Prepr., Vol.29, 557, (1988)). Der Vorteil der Verwendung eines Extruders gegenüber der eines Rührkessels für Polymerisationsreaktionen liegt in der einfacheren Verarbeitbarkeit hoch viskoser Stoffe. Auch das Erfordernis einer gründlichen Durchmischung aller an der Reaktion beteiligten Stoffe sowie ein guter Wärmeübergang können durch den Einsatz eines Extruders optimal gelöst werden (G. Menges et al, New Polym. Mater., Proc. Int. Semin., 129-148, (1987)). In EP 813904 werden mittels Extruder pharmazeutische Wirkstoffe hergestellt. Hierbei werden Säuregruppen tragende pharmazeutische Wirkstoffe mit einer Base in der Schmelze umgesetzt.

Schmelzen von Salzen wie z.B. NaAlCl_4 haben verschiedene Einsatzgebiete. Salzschmelzen können als Speichermedium in Wärmespeichern, als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in Heizbädern, zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle, zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden Werkstoffen oder als Schmelzelektrolyte in Primärbatterien, wie in GB 2046506 beschrieben, eingesetzt werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit dieser Salze ist in wiederaufladbaren Natriumbatterien. Die Salze werden in Batterien eingesetzt, die Betriebstemperaturen zwischen 130°C und 200°C haben (K.M.

Abraham, D. M. Pasquariello, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 1189-1190, (1990)).

In DE 3419279 wird eine elektrochemische Zelle beschrieben, in der die Kathodenmatrix mit einem Natrium-Aluminiumhalogenid-Salzschmelzelektrolyt imprägniert ist.

Ein relativ neues Einsatzgebiet ist die "ZEBRA-Batterie". Diese Hochtemperatur-Zelle besteht aus einer Elektrode aus flüssigem Natrium, einem beta Aluminium Elektrolyten und einer Elektrode aus Übergangsmetallchlorid in NaAlCl_4 -Schmelze (B. Cleaver, V.S. Sharivker, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, 3409-3413, (1995)).

In DE 3718920 wird die Herstellung von Salzschmelzen über die Zugabe eines reinen Metalls und eines Alkalimetallhalogenids zur Schmelze beschrieben. Die Reaktionszelle wird oberhalb des Schmelzpunktes der Salzschmelze betrieben. Das Alkalimetallhalogenid ist in dem Ausführungsbeispiel NaCl , das schmelzflüssige Alkalimetall Natrium, und der Separator ist Beta-Aluminiumoxid. Aufgrund des Einsatzes von reinem Natrium müssen besondere Sicherheitsvorkehrungen, wie das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre, getroffen werden. Die Reaktionen müssen in separaten Zellen ablaufen, da eine Vergiftung des Separators durch das gebildete Nebenprodukt AlHal_3 verhindert werden muß.

Zur Herstellung der Alkalihalogenaluminate wird die Reaktion von entsprechenden Aluminiumhalogeniden und Alkalihalogeniden im geschlossenen Rohr beschrieben (Friedmann, Taube, J. Am. Chem. Soc., 72, 2236-2243, (1950)). Es wurde bei diesem Verfahren ein Druckanstieg auf bis zu 6-7 Atmosphären festgestellt, was zu Problemen führt (FR 2168912). Die Apparaturen müssen mit den entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen ausgestattet werden.

Bisher bekannte Herstellverfahren für Salzschmelzen arbeiten sämtlich chargeweise. Eine Ansatzfahrweise besitzt gegenüber einem kontinuierlichen Herstellverfahren einige gravierende Nachteile. Bei einem Chargenwechsel muß die Apparatur geöffnet werden. Dabei kann das Produkt durch den Sauerstoff der

Umgebungsluft, Wasser und Staub verunreinigt werden. Durch den Chargenwechsel kommt es zu Standzeiten der Anlage und damit zu einer verringerten Raum-Zeit-Ausbeute. Für ein effektives diskontinuierliches Verfahren muß mit großen Apparaturen gearbeitet werden. Der Einfahrprozeß benötigt entsprechend mehr Energie und Zeit. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere beim Anfahren der Anlagen Verunreinigungen in den Prozeß eingeschleust werden. In FR 2168912 wird ein aufwendiges Reinigungsverfahren für Alkalihalogenaluminate dargestellt. Der 2-stufige Reinigungsprozeß setzt sich aus einer Sauerstoffbehandlung zum Abbau der organischen Verunreinigungen und einer Aluminiumbehandlung zur Fällung von Eisen und Schwermetallen zusammen. Die Aluminiumbehandlung muß unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung reiner Salzschmelzen zur Verfügung zu stellen, das die nachteiligen Umgebungseinflüsse ausschließt, den Energiebedarf minimiert und eine optimale Raum-Zeit-Ausbeute ermöglicht. Aufgabe ist es auch, große Mengen von Salzschmelzen in kürzester Zeit zur Verfügung zu stellen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Salzschmelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel

MDHal (I)

worin

M Li, Na, K, Rb, Cs

D Al, Ga, In, Tl

Hal F, Cl, Br, I

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmaterialien, ein Metallhalogenid und ein Alkalihalogenid, kontinuierlich oder gegebenenfalls diskontinuierlich in einem beheizbaren Extruder mit

Zwangsförderung geschmolzen und zur Reaktion gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschließend über eine Säule oder Kolonne mit Alkalisalz geführt werden.

5 Die Verfahrensprodukte sind für die Verwendung als Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen, als Speichermedium in Wärmespeichern, als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in Heizbädern, zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle, 10 zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden Werkstoffen oder als Schmelzelektrolyte in wiederaufladbaren Natriumbatterien und Primärbatterien geeignet.

Überraschend wurde gefunden, daß die Edukte mittels Extruder verarbeitet werden können. Die befürchtete Verunreinigung des Produktes durch Abrasion konnte durch geeignete Werkstoffauswahl 15 und Verweilzeit verhindert werden.

Es wurde gefunden, daß durch die Zwangsförderung des Extruders auf Pumpen in diesem Prozeß verzichtet werden kann, was die Störanfälligkeit des Verfahrens erheblich verringert.

20 Für das Verfahren können alle dem Fachmann geeignet erscheinenden Extruder verwendet werden. Besonders geeignet sind Einschneckenextruder, Mehrwellenextruder mit gleichsinnig und gegensinnig drehenden Schneckenmaschinen, Entgasungsextruder, Planetwalzen-Extruder, Kolben-Extruder und Scheiben-Extruder. Für die Verarbeitung von Salzen in Extrudern stellt die Härte der eingesetzten Stoffe und deren chemischen Eigenschaften besondere Probleme dar, die bisher der Durchführung entgegenstanden. In der Regel besteht der Extruder aus Stahl. Dieses Material würde bei der 25 Verarbeitung von Salzen durch Korrosion und Abrasion stark geschädigt werden.

Es wurde gefunden, daß in Extrudern, deren wesentlichen Bauteile aus Nickellegierungen hergestellt sind, die Korrosion stark vermindert werden kann. Es wurde weiterhin gefunden, daß die mit den Salzen 35 bzw. deren Schmelzen in Berührung kommenden Metallteile des Extruders gegen korrosive und abrasive Schädigungen geschützt

werden können, durch Oberflächenbeschichtungen mit dem Fachmann bekannten Materialien wie PTFE/PFA, Emaille oder keramische Materialien. Zur Verminderung der Abrasion kann eine zusätzliche Lagerung am Kopf der Schnecke eingebaut werden.

5

Überraschend wurde gefunden, daß durch den Einbau von Schneckenelementen mit umgekehrter Strömungsrichtung trotz sehr kurzer mittlerer Verweilzeit des Materials in dem Extruder von wenigen Sekunden ein vollständig geschmolzenes und homogenes Produkt erhalten werden kann.

10

Die Umsetzung im Extruder kann in Gegenwart von Luftsauerstoff oder gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff, CO₂, Edelgase) bei vermindertem Druck, Normaldruck aber auch bei Überdruck bei Temperaturen von 50°C bis 800°C (bei Normaldruck) durchgeführt werden. Beim Arbeiten unter Überdruck oder vermindertem Druck verschieben sich die Schmelzpunkte der Salze entsprechend und die Heizstufen des Extruders werden entsprechend angepaßt.

15

Die Verarbeitung sollte unterhalb der Sublimationstemperatur der Ausgangsstoffe durchgeführt werden. Bevorzugt wird bei höheren Temperaturen gearbeitet, da die Löslichkeit der Salze unter solchen Bedingungen wesentlich besser ist.

25

Während der Verarbeitung der Salze im Extruder kann durch eine gezielte Temperaturwahl der Heizstufen eine optimale Temperaturlösung während des Prozesses eingestellt werden.

30

Zur Durchführung des Verfahrens kann als Aluminiumhalogenid ein Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid und deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Alkalosalze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cesium fluorid, -chlorid, -bromid oder -jodid und deren Mischungen.

35

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert, das in der Zeichnung dargestellt ist. Es zeigt Fig. 1 einen

beheizbaren Extruder 1 mit Feststoffdosierer 2 und nachgeschalteter Kolonne oder Säule 3.

Zur Herstellung von Salzen, entsprechend der Formel (I), und deren Mischungen, können die Edukte dem Extruder separat über Feststoffdosierer 2 zugeführt werden. Die Rohstoffe können auch im gleichen Verhältnis, vorgemischt, über einen Dosierer zugeführt werden. Die Befüllung kann auch unter Inertgas durchgeführt werden.

Ein Extruder mit Zwangsförderung schiebt die Salzschüttung im Schneckenkanal mit Drehzahlen zwischen 1 min^{-1} und 75 min^{-1} vorwärts. Die Schneckengeometrie kann ein l/d Verhältnis zwischen 3 und 25 aufweisen. In den Heizzonen des Mantels 1 können die Schmelztemperaturen für die verschiedenen Ausgangsstoffe und Endprodukte eingestellt werden. Im letzten Viertel können Schneckenelemente verwendet werden, die eine Rückdurchmischung verursachen. Damit wird die Verweilzeit in dieser Zone erhöht und noch nicht geschmolzene Salze werden mit flüssiger Schmelze vermischt.

Die durch das Verfahren erhaltene dünnflüssige Schmelze wird einer Kolonne oder Säule 3 zugeführt, die mit dem entsprechenden Alkalosalz bestückt ist. Die Schmelze wird über das Alkalosalz geleitet, um Restmengen von nicht abreagiertem Metallhalogenid umzusetzen.

Der durch den Extruder aufgebaute Förderdruck kann für den Transport der Schmelze zur und durch die Säule bzw. Kolonne genutzt werden.

Das im folgenden gegebene Beispiel wird zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, ist jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

B e i s p i e l e

Beispiel 1:

Darstellung von NaAlCl₄

5

Zur Herstellung von 1 kg/h NaAlCl₄ wird einem Extruder über eine Feststoffdosierung 373,8 g/h NaCl und über eine weitere Feststoffdosierung 626,2 g/h AlCl₃ zugeführt. Eine zweiwellige Extruderschnecke mit Zwangsförderung schiebt diese Salzschüttung im Schneckenkanal mit einer Drehzahl von 25 min⁻¹ vorwärts. Die verschiedenen Heizzonen des Mantels können so angepaßt werden, daß das Salz im Verlauf der Strecke von der Einzugsöffnung bis zur Ausstoßzone auf die Schmelztemperatur des Salzes gebracht wird. Bei der Herstellung von NaAlCl₄ wird eine Temperatur von 182°C im Zulauf eingestellt. Im letzten Viertel befinden sich Schneckenelemente, die eine umgekehrte Förderrichtung haben. Damit wird in dieser Zone die Verweilzeit des Gemisches erhöht. Es werden nicht geschmolzene Salze mit flüssiger Schmelze vermischt, um einen besseren Wärmeübergang zu ermöglichen.

10

Die entstandene dünnflüssige Schmelze wird über eine Rohrleitung einer Säule zugeführt, die eine Schüttung aus Kochsalzgranulat enthält. In der Säule werden Reste von nicht abreagiertem AlCl₃ zu NaAlCl₄ umgesetzt. Der Förderdruck des Extruders reicht aus, um die Schmelze ohne zusätzliche Pumpvorrichtung zur und durch die Säule zu transportieren.

15

20

30

35

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzschmelzen und deren
Mischungen der allgemeinen Formel

MDHal (I)

10

worin

M Li, Na, K, Rb, Cs

D Al, Ga, In, Tl

15

Hal F, Cl, Br, I

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmaterialien,
ein Metallhalogenid und ein Alkalisalz, kontinuierlich oder
gegebenenfalls diskontinuierlich über einen Feststoffdosierer (2)
20 zugegeben, in einem beheizbaren Extruder (1) mit Zwangsförderung
geschmolzen und zur Reaktion gebracht werden und die
Reaktionsprodukte anschließend über eine Säule oder Kolonne (3)
mit Alkalisalz geführt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Ausgangsmaterialien in einem beheizbaren Extruder (1) mit
Zwangsförderung bei einer Temperatur zwischen 50°C und 800°C
geschmolzen und zur Reaktion gebracht werden.

30

3. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die Reaktion unter vermindertem Druck,
Normaldruck oder Überdruck in Gegenwart von Luftsauerstoff oder
gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.

35

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Salzschüttung in einem Extruder, dessen mit den Salzen bzw. deren
Schmelzen in Berührung kommenden Teile aus einer Ni-Legierung

oder mit PTFE/PFA-, Email- oder keramischen Materialien beschichteten Metallen bestehen und einen Schneckenkanal mit einem l/d Verhältnis zwischen 3 und 25 besitzt, mit Drehzahlen zwischen 1 min^{-1} und 75 min^{-1} verarbeitet wird.

5

5. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen und Batterien.

10

6. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Schmelzelektrolyt für wiederaufladbare Natriumbatterien und Primärbatterien.

15

7. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Speichermedium in Wärmespeichern.

20

8. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Wärmeübertragungsmittel.

9. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Abdeckung und Reinigung geschmolzener Metalle.

25

10. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden Werkstoffen.

30

35

- 10 -

Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Salzschmelzen und deren Mischungen mittels eines Extruders, in
dem die Ausgangsmaterialien aufgeschmolzen, zur Reaktion
gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschließend über eine
Säule oder Kolonne mit Alkalisalz geführt werden.

10



15

20

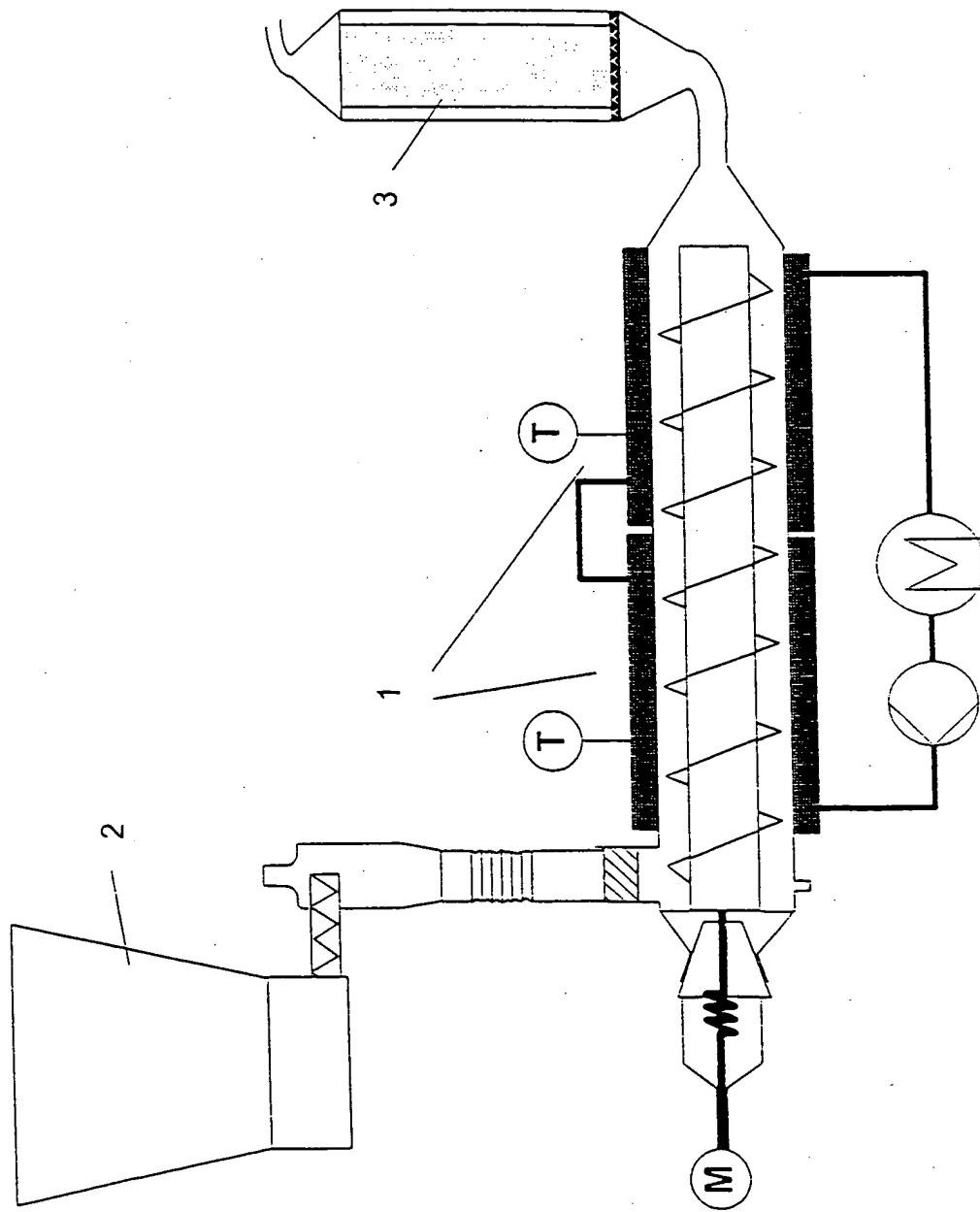


30

35

1/1

FIG.1



THIS PAGE BLANK (USPTO)